

海 水 提 铀

译 文 集

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本书包括四十篇译文,介绍日本、美国、英国、西德及苏联等国的海水提铀研究工作。内容分为五个部分:1. 海水提铀概况;2. 无机吸附剂研究;3. 有机吸附剂研究;4. 吸附剂结构和吸附机理研究;5. 微量铀分析方法;6. 海水提铀工业化前景。

本书可供从事海洋科学、海水化学以及核燃料生产、化学分离和分析方法研究的人员和大专院校有关专业师生参考。

海 水 提 铀 译 文 集

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $12 \frac{3}{4}$ · 字数 300 千字
1980 年 2 月北京第一版 · 1980 年 2 月北京第一次印刷

印数 001—1600 · 定价: 1.70 元

统一书号: 15175 · 169

目 录

1. 海水提铀	1
2. 从海水中回收铀的技术	10
3. 海洋环境中铀的化学变化	16
4. 用钛胶从海水中吸附铀	24
5. 钛酸的一般性质	26
6. 海水提铀的方法	32
7. 海水中的铀在合成群青上的吸附行为	34
8. 化学提取过程的改进	38
9. 用方铅矿从海水中提取铀	41
10. 用方铅矿从海水和含铀水溶液中提取铀的方法	43
11. 碱式碳酸铀	44
12. 应用溶胶-凝胶法制备球形无机离子交换剂	52
13. 从海水中提取铀和其他重要金属的吸附法	56
14. 用阴离子交换树脂从海水中提取铀	58
15. 用离子交换树脂吸附海水中的微量元素	62
16. 用碳质物回收铀	68
17. 提取铀的方法	70
18. 用培植的海藻从海水中提取铀	75
19. 用离子浮选法从碳酸盐溶液中分离铀(VI)	77
20. 关于低气流速泡沫分离法从硫酸盐介质中分离铀(VI)的研究	83
21. 海水成分的溶存状态	92
22. 海水中铀的溶存状态和钛酸的吸附机制	100
23. 关于海水提铀的基础研究	107
24. 氢氧化钛的组成	121
25. 氢氧化钛(IV)的结构和制备条件的研究	126
26. 氧化钛凝胶的结构性质	129
27. 二氧化钛晶种水溶胶的研究	141
28. 二氧化钛的动电位和表面酸性	144
29. 溶胶和凝胶的X射线衍射研究	146
30. 铀的微量测定	149
31. 海水中铀的分光光度测定法	152
32. 用超微量法测定铀酰离子	154
33. 用X射线荧光法测定复合吸附剂中的含铀量	158
34. 铀敏感电极膜	164

35. 树脂交换槽的改进	167
36. 海水提铀的工业化问题	170
37. 从海水淡化工厂卤水中提取铀	178
38. 从北海海水中提铀的可能性	181
39. 从海水中提取铀的研究	185
40. 海水提铀研究的动向	193

海水提铀[†]

戴維斯(R. V. Davies)等*

特丁顿(Teddington)化学研究所(现易名为国家化学研究所)的倍斯特尔(F. H. Burs-tall)和他的小组在战后不久,就考虑利用离子交换树脂从天然水(其中包括海水)中回收铀的可能性。但他们后来决定致力于开发那时已探明的海外铀矿。此后,在哈威尔(Harwell)^[1]进行了用新近研究过的连续逆流萃取技术从海水中提取铀的某些实验。溶于二丁氧基二乙醚(butex)或煤油中的磷酸二丁酯,在旋转的环型柱(a rotary annular column)中与酸化海水接触。萃取作用看来是定量的,从20升海水中得到了60微克铀。尽管上述流程从技术上来讲是可以大规模地进行的,但是,溶剂的损失和试剂的价格使得它在经济上不可能实现。然而,可以从含有高浓度其他盐类的极其贫铀的溶液中定量地提取出铀来,这种可能性使人们设想:从长远来看,终究能找到某种在经济方面可以接受的方法。

估计海洋的总体积为 1.37×10^{12} 立方米^[2],假定铀的浓度是均匀分布的,那么,溶于海水中的铀将等于 4.16×10^9 吨。海水中铀的浓度大致是恒定的。从河流中所补充的大量铀(估计每年27000吨),看来为海底沉积物带下等量的铀所平衡^[3]。

海水中的铀浓度(3.34微克/升)^[4]是非常恒定的。由太平洋或大西洋、由海面或400米深海处所得到的水样,其浓度变化很小。

海水中铀和与其紧密相关的离子的克分子浓度列于表1a;而其他较重要组分离子的克分子浓度列于表1b^[2]。

表 1a 海水中铀及其相关离子的克分子浓度

U	HCO ₃ ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁺
1.43×10^{-8}	2.3×10^{-3}	$10^{-7.8} - 10^{-8.2}$	$2.2 \times 10^{-4*}$

* 该值是由海水中碳酸氢根离子的离解常数计算出来的($K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-9.02}$)。

表 1b 海水中其他重要离子的克分子浓度

Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁺
0.47	0.054	0.54	0.03

铀以三碳酸根络合物 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{-4}$ 的形式出现于真溶液中是一个重要的特征。这是在哈威尔^[5]很早就证实了的。在那里还证明约有少于0.1%的铀是与悬浮物结合的。苏联的工作者独自得到了关于铀的化学形式的相同结果^[6]。因此,海洋实际上是铀的一个浩瀚

† 本文有删节。——编者注

* 英国原子能管理局哈威尔原子能研究所。

的贮库。铀在其中是以溶液状态处于很确定的化学环境之中的。但是作为经济的铀源来利用该贮库却存在两个主要的困难：第一，铀是以强络合状态处在其他离子浓度相当高的极稀溶液之中的；第二，为使任何提取剂与涉及到的庞大体积的海水接触是不容易操作的。为使提取获得成功，在海水通常的 pH 值和离子强度条件下，提取剂必须有效地起作用，而且实际上是不溶于水的。

可能采用的有机和无机吸附剂

用磷酸二丁酯进行有效而成功的萃取实验之后，下一步是把同类型的官能团结合到不溶性固体有机树脂上。试剂与铀酰离子形成的络合物比海水中的三碳酸铀酰络离子（稳定常数为 2×10^{18} ）更强时，才可能从海水中提取铀。计算表明，铀酰络合物的稳定常数必须大于 10^{12} 。虽然已知一些配位体形成的铀酰络合物具有此数量级的稳定常数（例如 β -二酮和 8-羟基喹啉），但当配位体已结合到树脂母体上时，不可能预知它的有效稳定常数。所以最初选择范围相当宽的官能团来研究。制备了^[7]含一碱式和二碱式磷酸、一碱式和二碱式膦酸、8-羟基喹啉、萘酸、水杨酸、氨基酸和氨基磷酸的官能团树脂。在波特兰(Portland)港的莫尔(Mole)小实验室里，首先使用把铀加浓 1000 倍的模拟海水，继之使用新鲜海水对那些树脂进行了实验。达本(Daborn)和米尔瓦特(Milward)^[8]在特丁顿化学研究所用加浓海水对可取得的螯合树脂试样进行了试验。并且把它们中间最有希望的甲醛和间苯二酚的缩合产品送给哈威尔，以便进行深入研究。我们所用的更有希望、数量较多的树脂由 Permutit 有限公司专门制备。对市售的可以使用的若干种树脂也进行了试验。这些树脂包括由 Permutit 有限公司提供的羧酸树脂“Zeo-Karb 226”和 α -羧基磷酸树脂。

波特兰试验用的是新鲜海水，用不锈钢泵把海水经粗过滤器压进压头槽，再由压头槽通过玻璃棉过滤器流进试验系统。导管和器皿都是用聚乙烯、聚氯乙烯或玻璃制成的。树脂装在内径为 1 英寸的柱子里，柱子内有两块相距 9 英寸的烧结玻璃，海水向上流经树脂柱。起初所有制剂的吸附容量都很低，最大值是每克干树脂吸附 10 微克铀。经鉴定证明树脂的形式是极其重要的，并研究了标准的预处理规程。用 0.1 M 的碳酸钠溶液把起初的湿 H^+ 型树脂转换成 Na^+ 型树脂，进而用重蒸馏水洗涤直到树脂完全膨胀为止。若需要一定大小（目）的树脂，可将膨胀的树脂通过不锈钢筛作湿法筛分。筛分后，用 0.5 M 的盐酸再把树脂转换成 H^+ 型，用蒸馏水洗涤，干燥 48 小时后装进瓶子。如果试验需要 Na^+ 型，在装柱前一般把 2 克的树脂用 1.0 M 的碳酸钠溶液转换过来。虽然有几种树脂具有值得注意的吸附容量，然而只有羧酸树脂的吸附容量较高，可实际应用。这种物质的早期制剂在流动海水中都迅速地失重，而且在用于从树脂上除去铀的碳酸钠洗脱剂中是可溶的。对特丁顿的琼斯(Jones)及帕克翰^[9](Packham)和哈威尔的伦(Lane)、汉尔德韦(Holdway)、鲁宾逊(Robinson)及魏伦斯(Willans)所创立的制备方法^[10]上的改进，增加了产物的均匀性，提高了母体的稳定性和一般性质。某些物质对铀的吸附容量示于表 2。

虽然有机羧酸在海水中的可溶性极大地被克服，但吸附能力仍有规则地降低。这是由于碳键的缓慢水解作用引起的^[11]。看来这是以任何形式存在的羧酸树脂的一个固有的缺点。因此，已排除它作为从海水中经济地提取铀的一类吸附剂。幸而已有许多其他吸附剂可供选择。

虽然海水中铀浓度远远低于饱和水平，但铀发生沉积的速率似乎等于由河川流入的速

表 2 几种有机吸附剂对海水中铀的吸附容量

树 脂	官 能 团	接 触 时 间, 天	吸 附 容 量, 微克/每克干 H ⁺ 型树脂
"Deacidite FF"	—R ₃ NCl	84	0.2
"Zeo-Karb 226"	—COONa	36	1.5
聚苯乙烯甲二膦酸	—CH ₂ PO(ONa) ₂	88	25
8-羟基喹啉	—N=NC ₉ H ₅ N·ONa	81	13
间苯二酚膦酸树脂	—ASO(ONa) ₂	112	1010

度。铀沉积的机制尚未搞清楚,但看来是由于无机物质的吸附作用而引起的。与此相符,铀自内华达州古德斯普林(Good-Springs)地区的含碳酸盐的水中沉积,是由于水合氢氧化铁和碱式碳酸锌的吸附作用。这是值得考虑的问题,我们在波特兰海水工厂也观察到,海水进口一方的过滤器里的含铁沉淀物含有一定量的铀。这促使我们去研究若干无机物作为可供利用的吸附剂。将无机吸附剂沉积在玻璃棉上,并装入玻璃管中待试验。海水以 2.5 厘米/分的速度逆流流过填充床。只有碱式碳酸锌、水合氢氧化钛和某些铅的化合物是具有有效吸附能力的物质(表 3)。

表 3 几种无机吸附剂对海水中铀的吸附容量

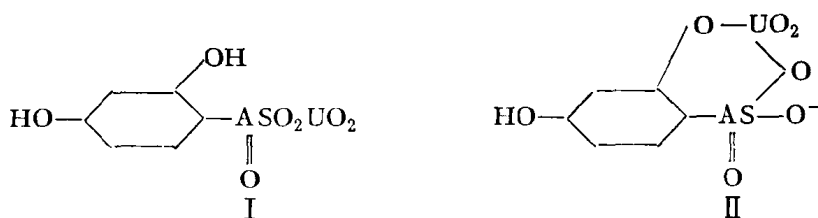
化 合 物	放 置 时 间, 天	吸附容量, 微克/克碱金属
碱 式 碳 酸 锌	23	512
氢 氧 化 钛	21	268
硫 化 铅	21	338
焦 磷 酸 铅	21	479

铅的几种其他化合物表现出相类似的吸附容量(萘四羧酸铅在 35 天中得出吸附容量为 1074 微克/克)。遗憾的是所有铅的化合物不论在海水中还是在碳酸钠洗脱剂中都是不稳定的。当淋洗后重新使用时,由于不稳定性使吸附容量降低。而且铅的化合物和碱式碳酸锌在流动海水中溶解得太快了,以致在经济上是不可取的。例如,当海水以 2.5 厘米/分的流速流过填充床时,碱式碳酸锌在海水中损失 0.5 微克/毫升(海水),然而在相同条件下用氢氧化钛时,这一损失是测不出来的。

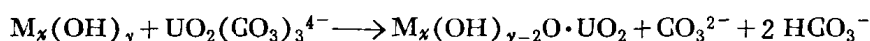
与海水适当接触之后,膦酸树脂和列入表 3 的那些无机物质,含铀 0.02%—0.1%(用干重表示)。就是说与目前开采的铀矿区的矿石的铀品位相当。

对若干种这类物质和三碳酸铀酰钠溶液间反应的化学计量关系作了考察。膦酸树脂的饱和值在铀/铀(原子比)为 1 时出现。对膦酸单体作电导测定指出:铀酰络合物是不带电的。这也为树脂的本身性质所证实。当树脂处于饱和状态时,没有阳离子交换能力。因此,络合物的结构或许是 I 而不是 II。

对湿的碱式碳酸锌沉淀进行分析,总是得出 $\text{Zn}/\text{CO}_3^{2-}=3$ 的比例。这意味着分子式是 $2\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnCO}_3$ 。所有铀的负载都维持这一比例。在三碳酸铀酰钠溶液中进行吸附时,每吸附 1 克分子当量铀酰离子,就有 1 克分子当量的碳酸根和 2 克分子当量的碳酸氢根释放



到溶液中。因此，碳酸根是不会被吸附剂所吸附的。水合氢氧化铀的行为属同种类型。因此，吸附机制可以用如下形式描述：



虽然这一方程式或许代表使用常量浓度的三碳酸铀酰离子的情况，但是，海水中的吸附反应或许是不同的。用 ^{233}U 在模拟海水中的示踪实验得到几种结果，对于氢氧化铀来说，这些结果进一步表明，有部分中和的离子 $M_x(OHO^-)_y$ 参加。

这项工作期间，发表了苏联的报告^[12]。他们用吸附流程或共沉淀流程，从含 60 微克/升(大约是海水铀浓度的 20 倍)的天然咸水中提取铀。用磷酸钙、铝凝胶和铁凝胶得到了最佳的结果。钛凝胶也被认为是一种令人满意的吸附剂。吸附容量在 70—170 微克/毫升范围内。我们已确定的那些结果与象海水的铀浓度那样低的溶液中的吸附容量进行的比较表明：吸附容量具有不同的数量级。对苏联湖水中铀的吸附容量最高的那些试剂，它们从海水中只吸附了少量的铀。

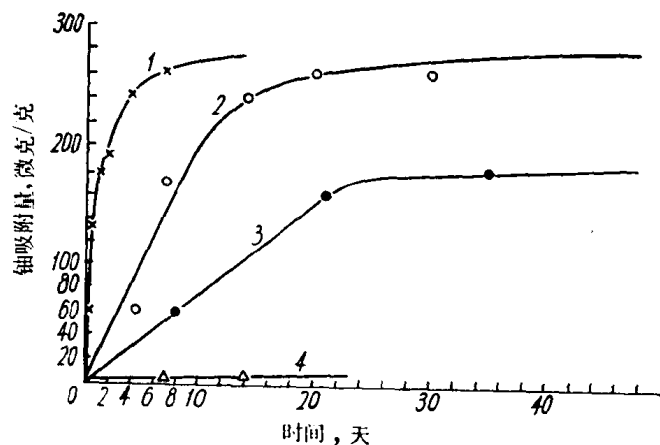
最近，倍尔(Bayer)^[13]已报告过关于用含有象乙二醛、2-双羧酸缩苯胺基的各种有机螯合物试剂从海水中吸附铜和铀的实验。高 30 厘米、直径为 2 厘米的床，由那不勒斯(Naples)内海的 100 升海水中吸附 50 微克的铀。即每克吸附剂吸附小于 50 微克的铀。这与我们用其他螯合物试剂(表 2)所得到的吸附量在同一数量级。

选用的吸附剂的性质

氢氧化铀是一种无定形物质。它的性质取决于制备方法。已区别了两种形式的氢氧化铀，即正式和偏式：前者在室温下所得到的是完全的水合式；而后者在室温下或在加热的空气中长期放置之后所得到的是部分的水合式。虽然尚未测出它们从海水中吸附铀的总容量方面具有可观的差别，然而，这两种形式在吸收速率方面却表现出相当大的差异。这里所介绍的绝大部分实验是用氢氧化铀完成的，它是用苛性钠沉淀法制备的。但是，后来发现用氨水沉淀得到的产品活性更大。在某些实验中，用玻璃棉、细棉布或浮石作担体；在其他实验中，吸附剂以颗粒状态单独使用。先将细棉布浸在四氯化钛溶液(15%四氯化钛的 15%盐酸溶液)中 5 分钟，使之饱和，取出沥干 30 分钟，然后浸在 8 N 的苛性钠(分析纯)溶液中 5 分钟。使细棉布上布满氢氧化铀。在放入海水之前，先用蒸馏水洗涤。一般是把细棉布安到悬在波特兰港的一艘船只下边的框架上。使用玻璃棉的试验是用过滤后的海水在 16 英寸×2 英寸的玻璃柱内进行的。用四氯化钛溶液(155 毫升)完全润湿玻璃棉(60 克)。然后，再把 8 N 的苛性钠溶液(250 毫升)搅拌着加入混合物中，并持续搅拌 15 分钟。借助柱两端填上未经处理的玻璃棉，使处理过的玻璃棉得到保护和定位。将水放空，勿需进一步洗涤就放置在流动的海水中。按 155 毫升四氯化钛溶液对 250 毫升 8 N 的氢氧化钠溶液的比例将它们混合，可以制备出颗粒状的氢氧化铀。混合时激烈地搅拌，以免温度显著上升。以倾析法用蒸馏水洗涤沉淀，直到洗出液的 pH 值小于 8 为止。

把浆状氢氧化钛倒在一个浅盘中，使它的厚度为 0.5 英寸。并使其在空气中干燥 21 天。当上述干燥过的氢氧化钛放入蒸馏水中时，它就自行破碎成颗粒状。借助筛选，可将颗粒状氢氧化钛分成不同大小的范围。

下图的吸附曲线是利用上述制备方法制成的试剂所得到的具有代表性的结果。细棉布上的沉淀较玻璃棉上的沉淀似乎更细腻更分散，吸附作用也更快。但它们的最大吸附容量是相同的。同样，较小的颗粒比较大的颗粒的初始吸附速度较快。经过一段时间之后，吸附作用各自都沿水平方向向前移动，较大颗粒的饱和值较低。如果假定颗粒呈球状，证明初始吸附速度之比粗略地与表面积之比成比例。按此模型，颗粒的外层似乎是逐渐饱和的。以 0.3 毫米直径的颗粒为例，在 20 天内，直到饱和区的厚度达到 0.03 毫米为止。此后，吸附速度迅速下降。由于颗粒的不规则形状及其多孔性，使这样的模型仅能作粗略的说明。但它仍与以下的概念相符：颗粒越大，不能吸附铀的体积也就越大。这一模型还说明，直径为 0.06 毫米的颗粒，铀将是完全进得去的。



用氢氧化钛从海水中吸附铀的一组典型的吸附曲线
1——细棉布作担体；2——玻璃棉作担体；3——直径为 0.3 毫米的颗粒；4——直径为 0.9 毫米的颗粒。

如前所述，当用氨水代替苛性钠沉淀氢氧化钛时，吸附速度是比较高的。用氨水法所制成的颗粒（14—24 目，直径约 0.9 毫米）放入流动的海水中，在一天内得到的吸附量是 60 微克/克。这比用苛性钠制备同样大小的颗粒所得到的初始速度大 10 倍以上。

氢氧化钛在流动的海水中的溶解性表面上是看不出来的。但海水与氢氧化钛沉淀一起振荡 72 小时，发现它在海水中的溶解度为 0.1 微克/毫升。用 1 M 碳酸钠溶液淋洗并与海水长期接触后，比吸附量不发生明显的变化。在实验工作中，待样品完全溶解之后，铀含量要经常进行测定，对于任何大规模的提取程序来说，将需要有选择地浸出铀。为了得到一些适用于高稀释状态的结果，用几种示踪浓度的 ^{233}U 测出若干碱性浸出溶液的分配系数（表 4）。

表 4 洗脱过程的分配系数

试 剂	U/Zn (克)		Ti/U (毫升)	
	碱 式 碳 酸 铀		氢 氧 化 钛	
0.25 M Na_2CO_3	168.0		1311	
0.5 M Na_2CO_3	96.0		602	
1.0 M Na_2CO_3	49.8		206	
0.25 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	—		45	
0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	—		1	

用 1.0 M 的碳酸钠洗脱碱式碳酸锌(玻璃棉作担体)上的铀是快的, 4—5 个床体积的洗脱液就可以完全分离; 但用氢氧化钛时, 洗脱作用迟缓, 例如, 用 8 个床体积的 1 M 碳酸钠作为洗脱剂只能洗去少于 60% 的铀。8 个床体积的碳酸氢钠(2 个体积)和碳酸钠(1 个体积)的混合溶液能洗脱出 75% 的铀。2 个床体积的 1 M 碳酸铵洗脱 65% 的铀, 8 个床体积的该溶液洗脱 93% 的铀。对于氢氧化钛来说, 稀硝酸也是一种可以使用的洗脱液, 但只有碳酸铵才给出最佳结果。表 4 中的结果是由痕量浓度的铀和原来在水相中的铀处于平衡状态下得到的, 这些结果大概代表着真正的平衡条件, 因为曾从相反的方向验证过洗脱液(1 M 碳酸钠)和氢氧化钛(含有从海水中吸附的天然铀)趋于平衡的情况。

按(1) 洗脱液与絮状沉淀物一起振荡 3 天; (2) 把洗脱液从 1 厘米/分的流速流过颗粒状的氢氧化钛的填充床两种方式测出了氢氧化钛在一些洗脱液中的溶解度。

表 5 氢氧化钛在洗脱液中的溶解度

(1) 氢氧化钛沉淀在洗脱液中振荡 3 天

洗 脱 剂	溶 解 度, 微克钛/毫升
1.0 M Na_2CO_3	0.48
0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1.4
1.0 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	14.1

(2) 氢氧化钛颗粒在流动的洗脱液中的溶解度

洗 脱 剂	溶 解 度, 微克钛/毫升
1.0 M Na_2CO_3	0.1
1.0 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	11.4

吸附剂在洗脱液中的损失虽然是值得重视的, 但对床的寿命不会产生严重影响。

工 程 部 分

大规模海水提铀所涉及的工程问题是艰巨的, 但看来也不是不能解决的。显然希望将提取工厂设在便于借助天然的输送条件供应新鲜含铀海水的地点。许多滨海地区, 在纯粹振动的潮汐运动上, 迭加有一种剩余的漂移, 只要提取速度不是太高的话, 它可以维持铀的充分供应。有些海流输送着数量巨大的铀。流经奥克尼群岛(Orkneys)和谢特兰群岛(Shetlands)沿挪威(Norwegian)流向北冰洋的挪威海流, 输送的海水量约为 3×10^6 立方米/秒。这样大量的海水中, 含有相当于每年约 250000 吨的铀。每年携带一百万吨以上的铀的更大的海流流经较为狭窄的佛罗里达(Florida)海峡和日本海峡。

能充分供应新鲜海水的地方, 就可考虑从中提取一小部分铀。悬在波特兰港船底下的布满氢氧化钛的细棉布框架, 能很快地吸附铀。虽然在原则上大规模地使用这一技术是可能的, 但是需要大加改进。甚至在考虑其费用之前得使之切实可行。

必须借助于工程引进和控制海水流动的其他方法, 一般认为要求特殊设计的吸附系统具有较高的提取百分率。对可供使用的吸附剂的不同几何排列所进行的质量转换计算是基

于如下的假定：吸附量只由水相中的迁移来决定以及海水中铀化合物的扩散系数约是 3×10^{-6} 厘米²/秒。我们在实验室里用同位素 ^{233}U 所得到的数值为 1.8×10^{-6} 厘米²/秒。计算表明：横过海峡安置大量内填吸附剂的平行管道所构成的吸附装置，得到较低的产率，除非管子非常之长。为获得最佳吸附条件，需要相当的水头。在波特兰港部分堵截南口完成了下述试验。用 1 立方米的钢架槽，槽内有载着碱式碳酸锌的棉布，后者绕在玻璃棒上，使层间间隔为 1/8 英寸。吸附是慢的，提取百分率虽不能准确地测定，但大概是低的。四周后达到饱和值，生产出 0.25 克的铀*。

由于需要的水头比由简单潮汐水路所得到的水头更大，导致研究吸附剂颗粒迎海水水头操作的固定床。建立与潮汐动力规划有点类似的、利用潮汐能基础之上的体系，比所考虑的任何其他系统在工程方面可能更容易实现。将要建两个‘湖’，涨潮时流入湖中的海水形成高位湖；退潮时，海水从低位湖排出。工厂本身将由含填充床的中间湖组成。它位于高位湖和低位湖之间。海水将由高位湖流进工厂，往下通过填充床，最后经水管排到低位湖。两湖之间存在水头差，它由潮位和通过床的压力降决定。因此，这些填充床在整个海潮期间将以符合各种水头差的速度运转着。工厂湖应装有闸门，可以截断水流，以便洗脱吸附床。吸附床本身应分成几个部分，以便能用位于靠海岸的处理工厂所提供的一定床体积的洗脱剂逆流洗脱各部分。

为获得有关问题和价格的某些概念，对运转于米奈(Menai)海峡的假想工厂作了设计研究。为此设想：有充足的爱尔兰海水东北向漂流，经安格尔西(Anglesey)岛以维持足够的含铀新鲜海水的来源。虽然看来很有理由相信这点，但尚未用实验证明。计划涉及到建造横跨安格尔西岛和哥莱德奥麦斯海角(Great Ormes Head)间北口的坝和闸门，以及借助坝、一些闸门和几乎在邻近的帕芬岛(Puffin)南面运转的吸附床，将贝玛雷斯(Beaumaris)湾圈围区划分为高位湖和低位湖。为各种化学操作而准备的工厂将设在填充床的南面。现场调研尚未完成。关于水力和地质因素必须作出假定。由于大概会遇到新的工程问题，对造价的估算相当不准确。幸好，我们有可能和很详细地研究过的 Passamaquoddy 潮汐动力计划作比较，这使我们对所作的价格估算(特别是海坝和闸门)增加了信心。假定吸附剂的性能是良好的，以每吨 10000—20000 英镑(每磅 U_3O_8 11—22 美元)的价格，似乎每年可以在米奈生产约 1000 吨(1300 短吨 U_3O_8)的铀。这是基于 20 年偿还投资所作的估计。如果偿还期由 20 年延长至 40 年，那么单位价格还要低。为比较起见，据估计，自页岩提取铀的价格为每磅 U_3O_8 [14] 40—50 美元，自花岗岩提取每磅铀则为 100 美元 [15]。

* 经测定，海洋中铀同位素比例如下：

样 品	235/238	236/235	233/235	234/235
A	0.007255 ± 0.000012	0.00005	0.00005	0.0077
B	0.007250 ± 0.000008	0.00007	0.00006	0.0080
铀的正常值	0.007258			0.0078

氢氧化钛吸附剂的性能

吸附剂的价格和性能是关键性的因素。在进行估价时,假定活性吸附剂是附着于价廉的、处于粒子或颗粒状态的惰性物质上的。以这种方式填满的优良填充床尚未生产出来,含有附着在细棉布和玻璃棉上的氢氧化钛填充床的数据列于表 6。

表 6 氢氧化钛填充床在流动海水中的性能

担 体	床 直 径, 厘米	床 高, 厘米	钛 含 量, 克	流 速, 厘米/秒	吸 附 量, 毫克钛	时 间, 小时	提 取 率, %
细 棉 布	7.6	33	13	0.3	1.215	24	33
玻 璃 棉	5.1	61	12	0.04	0.306	33	93
玻 璃 棉	5.1	61	12	0.04	1.3	166	79
玻 璃 棉	5.1	20	5	0.2	0.821	26.6	62
玻 璃 棉	5.1	20	5	0.75	0.926	7.25	70

虽然在工厂所希望的流速范围内(0.55—0.79 厘米/秒),玻璃棉担体的吸附床性能很好,但要大规模地操作,从物理性能和经济的角度来说,它们都是不适宜的。然而业已表明:颗粒状氢氧化钛的性能似乎像混成粒子(Composite Particles)。这种粒子含有由活性吸附剂层包围的不可透入的惰性核心。这些颗粒(氢氧化钛)床与专门用于工厂的混成粒子吸附床具有相似的性质。在工厂可能得到的压力降下,用较小的颗粒(平均直径为 0.1 厘米)可获足够高的流速。但是,为了避免床的堵塞,实际上几乎总是使用较大的颗粒。

表 7 实验结果与工厂要求的比较

氢氧化钛粒度为 14—24 目(平均直径约 0.1 厘米),柱直径为 1 英寸的实验结果

实 验	床 高, 英寸	压 力 降, 英尺	流 速, 英尺 ³ /英尺 ² /小时	钛 含 量, 千克	吸 附 量, 毫克钛/24小时	提 取 率, %
A	25	16	180	0.105	0.071	3
B	1.9	0.25	70	0.008	0.026	3
C	0.5	0.067	70	0.002	0.12	14
外推到工厂规模(每平方英尺)						
A	15.6	4.2	70	13	8.3	7.7
B	15.6	2.0	70	13	38	24
C	15.6	2.0	70	13	150	~100
工厂所要求的数值						
		2.0	70—100	2.1	125	80

注: (1) 实验 A 的吸附量相当于 7 天后测得值的七分之一。

(2) 实验 A 和 B 的吸附剂用氢氧化钠沉淀法制备,但不是同一批产品;而实验 C 的吸附剂是用氨水沉淀制备的。

(3) 实验 B 和 C 的结果是几次实验的典型结果。

(4) 根据简单的直线关系进行外推。在实验 B 中,假定水相中的迁移不是决定速度的因素。对于表 7 而不是表 6 的特定条件的范围似乎是接近正确的。

(5) 所给出的工厂要求的数字是典型的。对于其他性能良好的设计也不排除。在实际运行期间,根据海潮状况将有相当大的变化。

(6) 按注(4)的外推法得到实际用钛的数量。所得工厂的用量,对于吸附四天后就进行洗脱的周期来说,是最低的需要量。

表 7 结果表明：用氢氧化钛颗粒(直径约为 0.1 厘米)可以得到所要求的吸附速率。为使床的吸附性能更理想，存在着相当大的活动余地。如果在工厂使用无担体颗粒状氢氧化钛代替廉价的担体物质，每吨将增价约 5000 英镑(每磅 U_3O_8 5.50 美元)。尽管用直径为 1/8 英寸的浮石颗粒进行的初步实验不是很有希望的，但是可以找到其他一些可以接受的廉价的担体物质。例如水合二氧化硅颗粒。

因波特兰海水实验室的关闭，扩大这类实验已不可能。现有的结果只能为进一步的研究工作提供一个合理而良好的基础。这就需要在床材料的研究、制备、洗脱方法方面作努力。在波特兰的实验中，使海水通过玻璃棉过滤器，避免了吸附床的堵塞和沾污。与此有关的工程问题根本没有考虑，因此，其他意想不到的困难也许会出现。如果我们假定操作上的困难可以克服，海洋将有希望成为一个中等价格的铀的方便来源。

参 考 文 献

- [1] Streeton, R. J., *Atomic Energy Res. Est. Mem.*, C/M, 168 (1953).
- [2] Sverdrup, H. V., et al., *The Oceans* (prentice-Hall Inc., New York, 1946).
- [3] Koezy, F. F., *Nuclear Geology* (Chapman and Hall, London, 1954).
- [4] Willson, J. D., Webster, R. K., et al., *Anal. Chim. Acta.*, **23**, 505 (1960).
- [5] Kennedy, J., (unpublished work).
- [6] Starik, I. E., et al., *Geokhimiya*, **3**, 204 (1957).
- [7] Kennedy, J., et al., *J. App. Chem.*, **8**, 495 (1958); Lane, E. S., et al., *J. App. Chem.*, **8**, 465 (1958); Davies, R. V., et al., *J. App. Chem.*, **9**, 368 (1959).
- [8] Dabera, G. R., et al., D. S. I. R., Nat. Chem. Lab. (unpublished work).
- [9] Idris Jones, J., et al., D. S. I. R. Nat. Chem. Lab. (unpublished work).
- [10] Holdoway, M. J., et al., Atomic Energy Res. Est. (unpublished work).
- [11] Lane, E. S., et al., Atomic Energy Res. Est. (unpublished work).
- [12] Laskorin, B. N., et al., Second Intern. conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper 15/p/2063, Geneva (1958).
- [13] Bayer, E., et al., *Angew. Chem.*, **72**, 421 (1960).
- [14] USAEC TID-8201 (1959).
- [15] USAEC ORNL-3495, (1963).

、[杜大海译自 “Nature”, Vol. 203, pp. 1110—1115(1964)]

从海水中回收铀的技术

尾 方 昇*

“从海水提取铀似乎是可能的”这一论题正在被较多的人所理解，但大部分人，包括核燃料专家和海水科学工作者等，仍然认为这是不可能的。经济地提取海水中的微量物质，是海水化学家的长期梦想。过去，即第一次世界大战后，在德国也研究过从海水中提取金，但因浓度太低而失败。据称海水中的铀是 0.003 ppm 的低浓度，要经济地提取它，由过去的常识出发，确系梦话，将梦幻变为现实的努力，于最近正渐渐结出果实。在此，拟以作者等的研究为中心，概括说明关于海水提铀的现状。

1. 海水中的铀资源

如表 1 所示，海水是以碱金属和碱土金属的卤化物或硫酸盐为主要成分而构成的强电解质溶液。除去这主要成分，其他的成分是微量成分，尽管种类多，其量却极微。然而铀属微量成分中含量较多之列。关于海水中的铀含量，过去的定量分析结果大多在 0.003 ppm 以下，但据同位素稀释法等最近的定量分析结果，均在 0.0030—0.0035 ppm，此值在全世界都几乎不变动^[1]。但陆地水注入多的地方，因被稀释而浓度下降。

表 1 海 水 的 组 成

主要成分	克/公斤	微量成分	毫克/公斤	微量成分	毫克/公斤
Cl	19.353	Sr	8.1	Mo	0.01
Na	10.766	B	4.6	U	0.003
SO ₄	2.708	Si	3.0	Cu	0.003
Mg	1.293	F	1.4	Zn	0.003
Ca	0.413	P	0.07	Mn	0.002
K	0.403	Ba	0.03	Ni	0.002
CO ₂	0.142	Fe	0.01	Ag	0.0004
Br	0.067	As	0.01	Au	0.000006

海水总量为 1.37×10^{12} 米³，推算出海水中的铀总量约 45 亿吨。与陆地上的铀资源约 150 万吨相比较，被评价得过高了。实际上，以人工力量能利用的海水量只是非常小的一部分。即或以利用自然流动的海水来说，鸣门海峡水深 5 米内的流动海水中的铀是 2000 吨/年；黑潮宽 2000 米，水深 5 米内的流动海水中的铀是 1100 吨/年；法国萨玛罗潮汐发电站的流动海水中是 520 吨/年，等等。以泵等动力设备使用海水，如仅以提取铀为目的，在经济上不能成立，但假如将来大规模的海水淡化、氢氧化镁制造或冷却用水等方面使用

* 日本专卖公司中央研究所研究员。

极大量海水, 仍有利用的可能性。该场合下, 尽管能使用 1 万吨/分的海水, 其中的铀量也不过 50 吨/年。

铀在海水中大部分以溶解的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在着, 几乎不以胶体存在。海底沉积物通常含 2—3 ppm 的铀, 其大部分是吸附于氢氧化铁胶体的沉降物, 少数情况下也有页岩或磷灰石中含铀达 200 ppm 的。

2. 研究的概况

关于海水中提取铀的研究, 是由英国(哈威尔研究所)和苏联最先开始的。在英国的研究^[2], 当初是用钛酸, 吡咯啉酸铅, 碱式碳酸锌三种无机吸附剂以及通常的离子交换树脂和肿酸系螯合树脂进行吸附研究开始的, 约有 10 年的历史。螯合树脂是有特色的方法, 但树脂的稳定性差, 以后就不再研究了。其后将重点放在钛酸的研究上。最初, 每克钛的铀吸附量约是 200 微克, 但据最近报告^[3], 用干燥后粉碎成粒所得的钛酸, 每克钛上吸附铀 550 微克。苏联的研究详情尚不清楚, 但可能是用某种矿物颗粒(恐怕是方铅矿、泥炭等)吸附, 或用无机吸附剂、离子交换树脂等吸附。此外, 德国用聚丙烯羟肟酸的吸附, 南非根据西巴(Sebba)的离子浮选提出的设想, 巴基斯坦、法国等对英国方法的补充试验, 均引人注目。

在日本, 海水中铀的地球化学的研究, 虽然一直比较地先进, 但铀提取的研究则在最近才开始。专卖公司的尾方、井上, 东工大的垣花等小组^[4]自 1966 年起选定钛酸、硫化铅进行海水提铀吸附剂的探索; 选定钛皂, 进行起泡分离法的研讨。现在正进行钛酸吸附的研究, 曾报告采用热分解法钛酸, 每克钛的吸附量为 1550 微克。东大生产研究所的山边、高井等人^[5], 正进行起泡分离法的研究, 用磷酸酯的方法得到出色的成果。东大核反应堆工程系的菅野等人, 正进行主要是钛酸颗粒吸附法的试验。工业技术院四国工试的菅坂等氏的小组, 使各种无机物吸附于活性炭, 并以此作为吸附剂, 据报告, 吸附 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的活性炭, 每克铝可吸附 300 微克铀。京都大学反应堆研究所的古屋仲^[6], 已开始进行方铅矿吸附方法的研究, 据报告有很好的吸附能力。关于这些方法, 其扼要的成果总结于表 2 中。

表 2 从天然海水中回收铀的试验

吸 附 剂	铀在吸附物中的浓度	研 究 者
颗粒钛酸	550 微克铀/克钛	Keen ^[1]
碱式碳酸锌	880 微克铀/克 $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$	Davies ^[2]
螯合树脂	1010 微克铀/克树脂	Davies ^[2]
硫化铅	390 微克铀/克 PbS	Davies ^[2] , 尾方 ^[4]
中和法钛酸	760 微克铀/克钛	尾 方 ^[7]
热分解法钛酸	1550 微克铀/克钛	尾 方 ^[7]
钛 皂	142 微克铀/克硬脂酸钛	尾 方 ^[4]
活性炭 + $\text{Al}(\text{OH})_3$	300 微克铀/克 $\text{Al}(\text{OH})_3$	菅 坂

3. 钛酸吸附法

作者认为, 在现阶段最有希望的是用钛酸或方铅矿的吸附方法, 但关于方铅矿还没有充

分的数据,故作者重点对钛酸吸附法^[7]作一说明。

钛酸是两性离子交换剂,在海水中,对阳离子、阴离子都能吸附。但关于铀的吸附,尾方等推测是阴离子交换反应,Keen等推测是阳离子交换反应,因未确定,故需待今后研究。

已知有种种制备钛酸的方法,但用来吸附铀的钛酸,大部分以硫酸钛作原料。作为典型的方法,有中和法钛酸(暂称)和热分解法钛酸(暂称)。

中和法钛酸是加碱溶液于硫酸钛溶液中制成的絮状白色沉淀。如果在室温下制备,是 $\text{TiO}_2 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$; 在煮沸状态下制备,则是 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。它是非晶质的丝状结构,刚制成后,易溶于酸,但若放置几天,在酸中的溶解性急剧下降。在英国,将此种钛酸风干成块状,粉碎后取粒度一致的部分使用。当初,据报道1克钛的铀吸附量为200—300微克;但据最近报告,与海水接触30天可吸附约500微克铀。尾方等使用未经处理的沉淀,制备时的pH为酸性,徐徐添加稀氨水于稀硫酸钛中,按此方法制备成的钛酸,与700升海水(32°C)接触,每克钛可吸附760微克铀(此吸附量有可能变得更大,如果依后述那样,增加海水接触量的话)。

热分解法钛酸是将稀硫酸钛溶液于90°C以上加热30分钟,使之热分解而制成的,它是白色粉末,组成是 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 它的结晶具有立方体结构。在酸中溶解性低。此钛酸与750升海水(32°C)相接触,每1克钛吸附1550微克铀。

用钛酸吸附海水中的铀时,影响大的因素是海水温度和海水接触量。增加海水接触量,直接影响到铀吸附量,其关系示于图1中。这是用热分解法钛酸,在25°C的海水中吸附的结果。海水接触量如为钛量的 5×10^5 倍以上,则符合弗罗因德利克(Freundlich)吸附等温式(1),近似地可将分配系数 K_d 看作恒量,故吸附量可用式(2)求出

$$C = kC_0^{*n} \quad k=200 \quad n=0.7 \quad (1)$$

$$K_d = C/C_0^* \quad C = U/T \quad C_0^* = C_0(1-R) = C_0 - \frac{CT}{V}$$

$$C = K_d C_0^* = K_d \left(C_0 - \frac{CT}{V} \right) \quad (2)$$

此处 K_d : 分配系数; C : 钛酸中的铀浓度(克/克钛); C_0 : 海水中的铀浓度(克/克), C_0^* : 吸附后海水中的铀浓度(克/克); U : 吸附的铀量(克), T : 钛酸量(克钛), R : 回收率。

将海水量无限地增大时的吸附量(即钛酸的饱和吸附量)可用(3)式求之。

$$C_{\max} = K_d C_0 \quad (3)$$

式中 $C_{\max}$ 为饱和吸附量。

海水温度在约30°C以下时,温度越高,吸附量也越大。与5°C相比,30°C的吸附量约为其10倍。但平时要得到30°C以上的海水是困难的,厂址条件的选定是重要的,而考虑升温池等也是可以的。钛酸的吸附能力可以用饱和吸附量 $C_{\max}$ 或分配系数 K_d 来表示,图2示出制备方法和海水温度与其特性值的关系。关于吸附速率,若是细粉,在1日内达到平衡;但若制成粒径为100—150目的颗粒,则需要约30日才达到平衡。

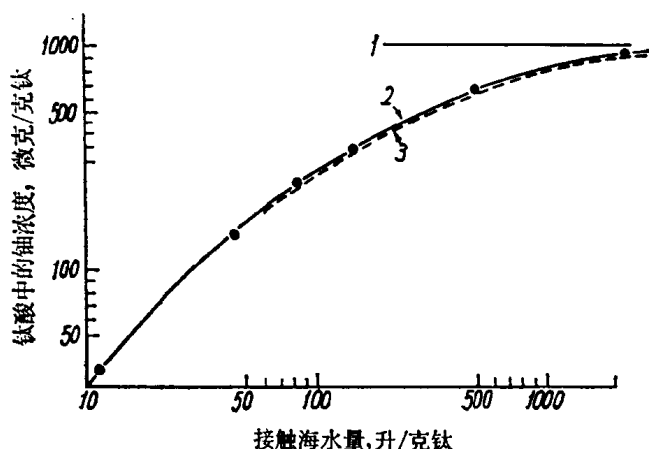


图 1 海水接触量与回收浓度的关系
1— $C_{\max}$; 2—实测线; 3— $C=200 C_0^{*7}$, $C=\frac{KdC_0}{1+\frac{Kd}{\theta}}$ ($Kd=3 \times 10^5$, $C_0=3.33 \times 10^{-6}$)。

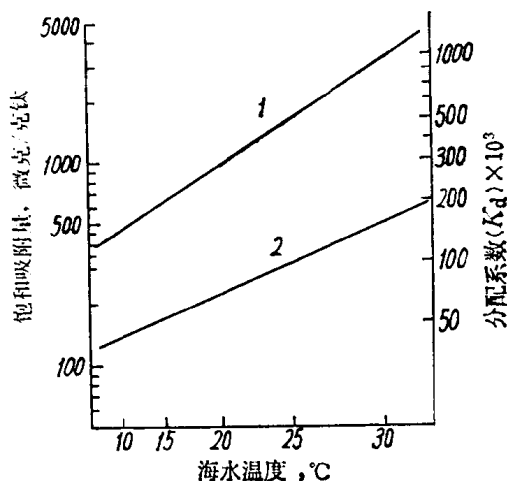


图 2 海水温度和制备方法的影响
1—热分解法钛酸; 2—中和法钛酸。

4. 关于工程的各种方案

(1) 西巴方案^[8] 采用起泡分离的方法, 示意图如图 3。在海洋中深度约 100 米之处, 设置带孔的管道, 如送进空气和表面活性剂, 泡和浮渣吸附了铀浮起来, 故可回收之。海水流动状态的变动引起的泡等的损失, 表面活性剂的回收等方面尚存在问题。

(2) 英国方案^[3] 采用颗粒状钛酸的方法。利用因潮汐产生的海水流动。建造有水闸的海水湖, 并分成高位湖和低位湖, 两湖之间设置钛酸床(见图 4), 利用落差使床与海水接触。此方式在海水和钛酸接触方法上, 以及钛酸的破碎流损等方面, 也存在很大的问题, 不确定因素是多的。如果根据米奈 (Menai) 海峡方案估算成本, 产铀 840 吨/年的工厂为 2100—3400 万日元/吨 (其中初期投资为 80—90%)。

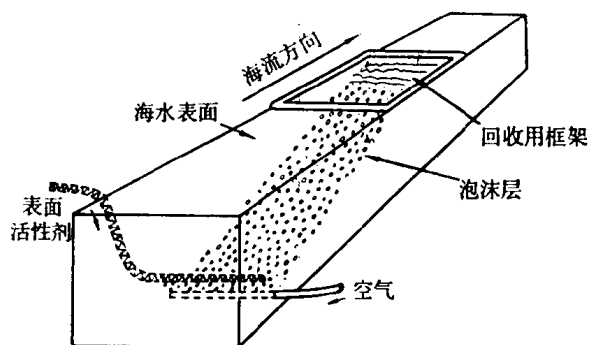


图 3 西巴回收工程方案示意图

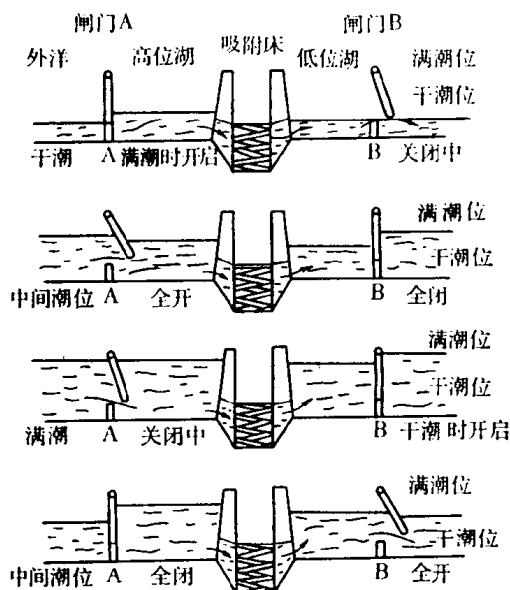


图 4 英国利用潮汐提取铀的方案

(3) 尾方等的流程 原方案示于图 5。在产铀 100 吨/年的工厂中, 若 $U/T=1000$ 微